

PRODUCTION OF CARBON CRYSTAL THIN FILM

Patent number: JP5124894
Publication date: 1993-05-21
Inventor: MATSUNAGA HIRONORI; KOBA MASAYOSHI
Applicant: SHARP KK
Classification:
- international: C01B31/02; C30B23/02; C30B29/02
- european:
Application number: JP19910286647 19911031
Priority number(s): JP19910286647 19911031

[Report a data error here](#)

Abstract of JP5124894

PURPOSE: To obtain the (100) face oriented crystal thin film of a carbon crystal (fluorene crystal) by maintaining a single crystal substrate of RbBr, KI or RbI at a prescribed temp. and heating a carbon vapor deposition source (fluorene C60) to execute heteroepitaxial growth under a vacuum.

CONSTITUTION: Raw materials of the (fluorene C60) are packed in a tantalum heater and the (100) cleavage plane substrate of the RbBr is set at about 5cm distance from a vapor deposition source; thereafter, the inside of a vacuum chamber is evacuated down to 1×10^{-6} Torr. The vapor deposition for about one hour is executed by maintaining the substrate temp. at 10 to 60 deg.C and the raw material heating temp. at 300 to 400 deg.C. As a result, the bluish yellow thin film is obtd. on the (100) cleavage plane substrate. The film thickness is about 3000Angstrom . The result obtd. by investigating the crystallinity by an X-ray diffraction method reveals that the thin film is the (100) face oriented crystal thin film of the fluorene crystal.

Data supplied from the ***esp@cenet*** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-124894

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. ⁵ C 30 B 29/02 C 01 B 31/02 C 30 B 23/02	識別記号 7821-4G 7003-4G 9040-4G	序内整理番号 F I	技術表示箇所
--	---------------------------------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-286647

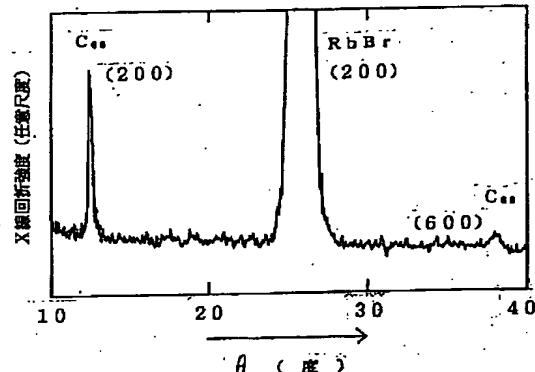
(22)出願日 平成3年(1991)10月31日

(71)出願人 000005049
シャープ株式会社
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(72)発明者 松永 宏典
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内
(72)発明者 木場 正義
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ヤープ株式会社内
(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

(54)【発明の名称】 炭素結晶薄膜の製造方法

(57)【要約】

臭化ルビジウム (RbBr)、ヨウ化カリウム (KI) またはヨウ化ルビジウム (RbI) の単結晶の (100) 面の基板を約 10 ~ 60 °C に保持し、カーボン蒸着源 (原料: フラーレン C₆₀) を約 300 ~ 400 °C に加熱し、真空中でヘテロエピタキシャル成長により、フラーレン結晶 (C₆₀) の (100) 面配向結晶薄膜を形成することからなる炭素結晶薄膜製造方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 臭化ルビジウム (RbBr)、ヨウ化カリウム (KI) またはヨウ化ルビジウム (RbI) の単結晶の基板を約100~600°Cに保持し、カーボン蒸着源 (原料: フラーレンC₆₀) を約300~400°Cに加熱し、真空中下でヘテロエピタキシャル成長により、前記基板の(100)面にフラーレン結晶 (C₆₀) の(100)面配向結晶薄膜を形成することからなる炭素結晶薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、炭素の同素体分子フラー
レン（C₆₀）の高品質結晶薄膜の製造方法に関するもの
である。

[0002]

【従来の技術】炭素元素だけから構成される物質としては、ダイヤモンド（3次元格子）、グラファイト（2次元格子）およびカルビン（1次元格子）が知られている。最近、新たに60個の炭素原子からなる球状クラスター分子が見いだされ、その物性及び応用に興味がもたらされている。この分子は、12個の5角形の面と20個の6角形の面からできたサッカーボール状の構造をしておりフラーレン（C₆₀）と呼ばれている。（H. W. Kroto等：*Nature* 318 (1985) 16

〔0003〕 フラーレン分子 (C_{60}) は集合体として面心立方格子 (空間群: $Fm\bar{3}$ 、格子定数 = 14.17 \AA) をもつ分子性結晶 (フラーライト) を作る事がX線回折実験より明らかとなっており、更に、この結晶にアルカリ金属元素 (K, Rb) をドーピングする事により超電導特性の現れる事が確認されている。その相転移温度は、Kドーピングで約18K、Rbで約28Kと報告されており、酸化物高温超電導物質を除いて最も高い値を示す。(A. F. Hebard等: *Nature* 350 (1991) 600. ; M. J. Rosseinsky等: *Phys. rev. Lett.* 66 (1991) 2830.) しかしながら、これらの物性測定に供される試料は粒径数10ミクロンの結晶粒からなる多結晶体や多結晶薄膜であり、より詳細な物性を調べる為には単結晶又は高品質の結晶薄膜が必要となる。

【0004】フラーレン (C_{60}) の作製法としては、グラファイトをアルゴンやヘリウム等の稀ガス雰囲気 (100 ~ 500Torr) 中で、YAG レーザ照射やアーク放電する事により蒸発させ、発生したススを原料としてベンゼンやトルエン等の有機溶剤に分散、濾過した後、その濾液を乾燥する事により多結晶粉末を得る。しかし、この段階では、 C_{60} と共に70個の炭素原子からなる C_{60} も含まれている為、クロマトグラフィー等により分離、精製する必要がある。一方、フラーレン (C_{60}) の薄膜を得る為には、原料スス又は精製した C_{60} を真空中又は稀ガス

中で昇華し基板上に堆積する方法がとられている。フラー
ーレン (C_{60}) 分子は球形をなし、又その結合手は分子
内の結合で絶て尽きている為、分子間の相互作用は、フ
ァン・デア・ワールス力のみである。従って、ガラス等
の非晶質基板上に堆積した場合、細密構造をなし基板面
上には6方対称の配列をとると予想される。実際、金基
板上で C_{60} 分子の6方格子配列が STM (走査型トンネ
ル顕微鏡) により確認されている。(R. J. Wills
on等: *Nature* 348 (1990) 621.)

10 しかし、この配向膜の確認も微視的なスケールでの結果であり、より広領域にわたる配向結晶膜の作製例はない。そこで、フラーレン結晶の配向性を制御し大面積の結晶膜を得る為には、ヘテロエピタキシャル成長の実現が可能な基板材料の探索が重要となる。

〔0005〕分子性結晶のヘテロエピタキシャル成長は、一般に分子と基板との相互作用が小さい事から無機結晶材料に比べて難しい。しかし、フタロシアニン等の一部の分子性有機結晶では、臭化カリウム (KBr) 等のイオン性結晶基板上へのヘテロエピタキシャル成長が実現されている。これは、基板表面の原子配列パターンと周期がフタロシアニン結晶のそれと良く整合している事による。すなわち、ヘテロエピタキシャル成長の成否は、基板材料とその上に作製する材料との結晶構造の整合性を十分吟味する事が重要となる。

【0006】
【発明が解決しようとする課題】フーラン結晶の物性測定には多結晶体が用いられている。この為、超電導特性実験における相転移温度の測定では、マイスナー効果から28Kという高い値が得られているのに反して電気抵抗測定からは明確な相転移温度の決定が困難となる。これは、高品質の結晶が得られていない為に、ドーピングが均質になされていない事によると考えられる。従って、フーランの詳細な物性を明らかにし、更に、電気的、光学的な応用に供する為には、高品質の配向結晶膜を作製する技術の確立が望まれる。

【課題を解決するための手段】この発明は、臭化ルビジウム (RbBr)、ヨウ化カリウム (KI) またはヨウ化ルビジウム (RbI) の単結晶の基板を約 10~60 °C に保持し、カーボン蒸着源 (原料: フラーレン C₆₀) を約 300~400 °C に加熱し、真空中でヘテロエピタキシャル成長により、前記基板の (100) 面にフラーレン結晶 (C₆₀) の (100) 面配向結晶薄膜を形成することからなる炭素結晶薄膜の製造方法に関する。鋭意研究を行った結果、本発明では適当な基板材料を選ぶ事により、高品質でかつ配向性の制御が可能で、高品質な結晶薄膜を作製しうる事実を見いだした。まず、フラーレン結晶の結晶構造について検討し、ヘテロエピタキシャル基板材料を選択した。

50 [0008] この様な基板材料として岩塩型構造をとる

イオン結晶であるアルカリハライドについて検討した。格子定数をもとに格子整合性を検討した結果、多くのアルカリハライドの中でも臭化ルビジウム (RbBr)、ヨウ化カリウム (KI) 及びヨウ化ルビジウム (RbI) が適当であった。これらの結晶の (100) 面はフーラーレン薄膜の (100) 面との格子不整合の値が臭化ルビジウム (RbBr) では 2.8%、ヨウ化カリウム (KI) では 0.3%、ヨウ化ルビジウム (RbI) では -3.6% であり、十分テロエビタキシャル成長の実現が期待できるほど小さい値である。図 1 は、フーラーレン結晶の室温での結晶構造である。(P. A. Heiney: Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 2911.) ここでは、C₆₀分子は球として示してある。C₆₀分子自体の大きさは直径約 7 Å であり、結晶構造は格子定数 $a = 14.24$ Å の面心立方格子 (空間群 Fm-3) をなしている。一方、図 2 は、フーラーレン結晶にカリウムをドーピングした K₃C₆₀ の結晶構造である。この物質は $T_c = 18$ K 以下で超電導特性を示す。図より、ドーピングによっても C₆₀ 分子の作る基本格子定数が $a = 14.24$ Å へと僅かに大きくなっているだけである。空間群は Fm-3 である。ドーピングされたカリウム原子は C₆₀ の作る格子の隙間に入っており、結晶全体の構造としては岩塩型構造の $z = 1/4$ と $3/4$ の面にカリウムの正方格子 (長さ = $a/2$) が挿入された形となっているものと考えられる。以上の結果を考慮すると、基板として $a/2$ の長さを周期とした立方晶の結晶を用いれば、フーラーレン結晶及びアルカリ金属元素をドーピングした K₃C₆₀ や Rb₃C₆₀ 等のヘテロエビタキシャル薄膜結晶成長が可能となると推定できる。基板材料として RbBr、KI 及び RbI などの (100) 面を用いる事により、これまで得られていなかった高品質のフーラーレン結晶 (100) 面配向薄膜が得られるようになった。

【0009】蒸着源としてのフーラーレン原料は前述したことなくグラファイトをアルゴンやヘリウム等の稀ガス雰囲気中 (100 ~ 500 Torr) 中で、YAG レーザー照射やアーク放電することにより、蒸発させ、発生したスズから精製した C₆₀ 粉末を使う。市販品として例えばテキサスフーラーレン社製の C₆₀ が好適に利用できる。この製造中に基板温度は約 10 ~ 60°C が好ましい。10°C 以下であると基板表面で不均一に凝集し、60°C 以上であると多結晶化がおこり不都合となる。さらに、フーラーレンのカーボン原料蒸着源の温度は約 300 ~ 400 °C が好ましい。300°C 以下であると蒸着速度が低くなり、400°C 以上であると結晶性が悪くなる。

【0010】

【実施例】以下に、本発明の実施例について説明する。

【0011】実施例 1

フーラーレン (C₆₀) 原料としては市販品 (テキサスフーラーレン社製の C₆₀) を、基板材料としては臭化ルビジウム (RbBr) 単結晶の (100) ヘキ開面を用い、製膜法としては真空蒸着法を用いた。真空蒸着装置には、蒸着法としてタンタルポートヒーター、基板ホルダーとして加熱用のタンクステンヒーターと冷却用の銅製水冷チューブが装着されたものが組み込まれている。蒸着源と基板の温度は、各々熱電対によってモニターする。また、真空槽の排気はターボ分子ポンプにより行う。

【0012】フーラーレン (C₆₀) 原料約 10 mg をタンタルポートヒーターに充填し、臭化ルビジウム (RbBr) の (100) ヘキ開面基板を蒸着源より約 5 cm の距離にセットした後、真空槽内を 1×10^{-6} Torr まで排気した。基板温度は 10 °C から 60 °C (この実施例では 50 °C)、原料加熱温度は 300 °C から 400 °C (この実施例では 350 °C) が適当である。基板温度 50 °C、原料温度 350 °C で約 1 時間の蒸着を行った結果、青みがかった、黄色の薄膜が得られていた。膜厚は、約 3000 Å であった。得られた薄膜の結晶性について、X線回折法により調べた。

【0013】図 3 に X 線回折パターンを示す。基板 RbBr の (200) 反射の他に、フーラーレン結晶の (200) 及び (600) 反射が認められる。この結果は、得られたフーラーレン薄膜が予想どおり (100) 配向結晶となっておりヘテロエビタキシャル成長が実現している事を示している。基板材料として、ヨウ化ルビジウム (RbI) とヨウ化カリウム (KI) を用いた場合も同様な結果が得られた。尚、基板及び原料の加熱方法は、本実施例により制限されるものではなく、クヌードセンセル等を使用する事も可能であるのは言うまでもない。

【0014】

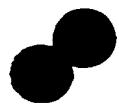
【発明の効果】本発明により、フーラーレン結晶 (C₆₀) の高品質配向結晶薄膜が得られる事から、ドーピング等による電気伝導性や光学特性等の正確な物性測定が可能となり、フーラーレンの応用面での進展が促進される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】フーラーレン結晶 (C₆₀) の室温結晶構造

【図 2】超電導体 (K₃C₆₀) の室温結晶構造

【図 3】実施例により作製された薄膜結晶の X 線回折パターン (X 線源: Cu K α 、原料温度 350 °C、基板温度 50 °C、膜厚 3000 Å) である。

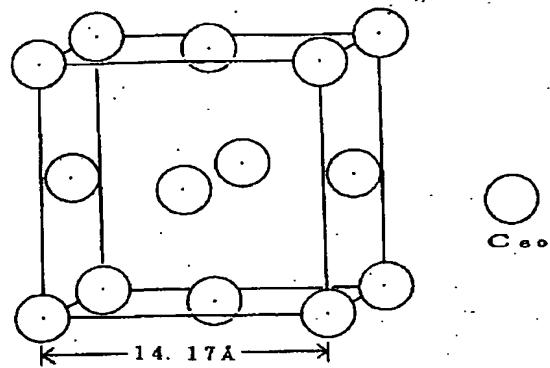


(4)

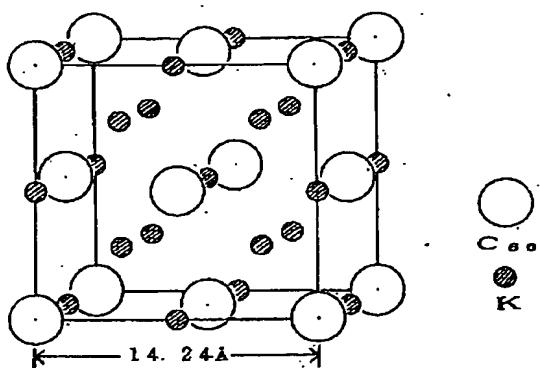


3-124894

【図1】



【図2】



【図3】

